

(1)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-249493  
 (43)Date of publication of application : 06.09.2002

(51)Int.Cl. C07F 7/12

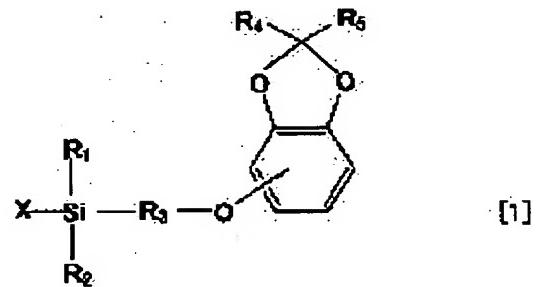
(21)Application number : 2001-045845 (71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD  
 (22)Date of filing : 21.02.2001 (72)Inventor : KOMURO KATSUHIKO  
 SUZUKI HIROSHI

## (54) ORGANIC SILICON COMPOUND HAVING PROTECTED CATECHOL GROUP AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an halogenosilane having a catechol protected by an organic substituent and contribute to a field of a new synthetic method of organic synthesis, and to a field of methods for treating a surface of materials and modifying a resin by this invention.

**SOLUTION:** This is an organic silicon compound which has a protected catechol group and is represented by formula [1] (wherein, R1, R2, R3 and R4 are each a 1-6C alkyl or phenyl and they may be the same as or different from each other; R3 is a 2-6C alkyl; X is a halogen).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

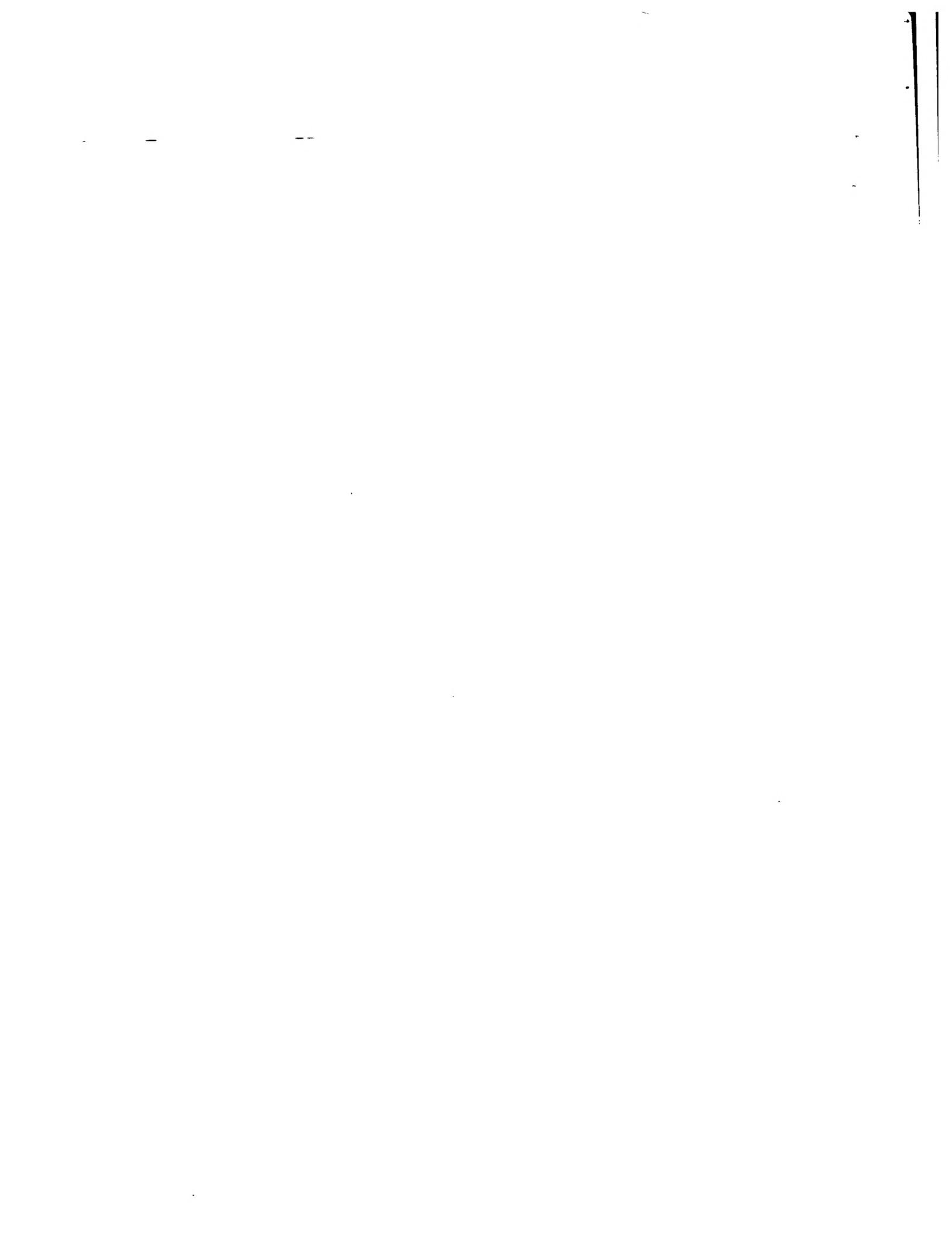
[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



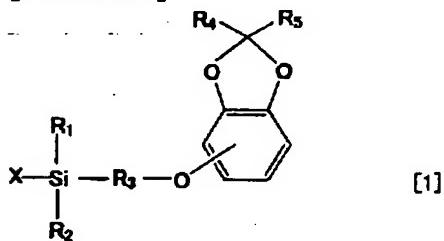
**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

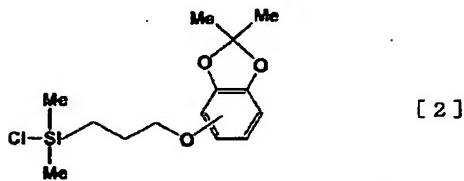
**CLAIMS****[Claim(s)]**

**[Claim 1]** The organic silicon compound which has the protected catechol radical and is expressed with the following general formula [1].

**[Formula 1]**

(R1, R2, R4, and R5 show the alkyl group or phenyl group of carbon numbers 1–6, among the formula, even if they are mutually the same, they may differ, R3 shows the alkylene group of carbon numbers 2–6, and X shows a halogen.)

**[Claim 2]** The organic silicon compound according to claim 1 which R1, R2, R4, and R5 are methyl groups, R3 is the alkyl group of the shape of a straight chain of a carbon number 3 in the general formula [1] in claim 1, and X is chlorine, and is expressed with the following structure expression [2].

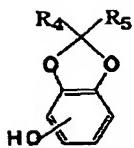
**[Formula 2]**

(Me shows a methyl group among a formula.)

**[Claim 3]** The manufacture approach of the organic silicon compound according to claim 1 characterized by performing following reaction process (1) – (3) one by one.

Process (1): Obtain the compound [4] which the trihydroxy benzene and the compound for protection of a catechol radical which have at least two hydroxyl groups in the ortho position are made to react, and is expressed with the following formula [3].

**[Formula 3]**

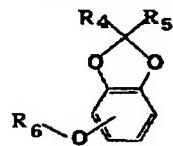


[ 3 ]

(R4 and R5 are [ be / it / under / formula / setting ] synonymous with the semantics in the above-mentioned general formula [1].)

Process (2): Obtain the compound [4] which the above-mentioned compound [3] and a halogenation alkene (however, it has the same carbon frame as R3 in the above-mentioned general formula [1], and has a halogen at the molecule end of another side except having a carbon-carbon double bond at one molecule end.) are made to react, and is expressed with the following formula [4].

[Formula 4]



[ 4 ]

(Among a formula, R6 is the residue except the halogen in a halogenation alkene, and has a carbon-carbon double bond at the end.)

Process (3): Carry out the HIDOROSHI relation reaction of the above-mentioned compound [4] and the silane compound R1R2XSiH (however, R1, R2, and X are synonymous with the semantics in the above-mentioned general formula [1].).

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

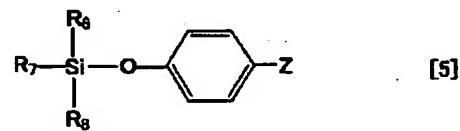
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION****[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

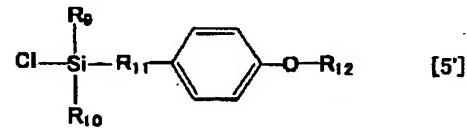
**[Field of the Invention]** This invention relates to the halogeno silane which has in more detail the catechol radical protected by the organic substituent about a new organic silicon compound.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** The organic silicon compound from which the phenolic hydroxyl group was protected by the organic substituent and which is shown in the following type [5] and [5'] is known.

**[0003]****[Formula 5]**

**[0004]** (R6, R7, and R8 are the alkyl groups of carbon numbers 1–6 among a formula, and Z is a vinyl group or a halogen.)

**[0005]****[Formula 6]**

**[0006]** (R9, R10, R11, and R12 are the alkyl groups of carbon numbers 1–6 among a formula.) However, the organic silicon compound from which a silicon functional group like a halogeno silyl radical combined with the end carbon atom of the organic radical which has a catechol radical, and the hydrogen atom of a catechol radical was protected by the organic substituent is not known.

**[0007]**

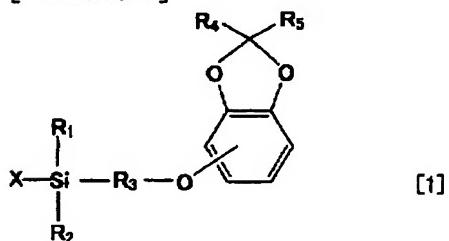
**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** The technical problem of this invention offers the halogeno silane which has the catechol radical protected by the organic substituent, and is to \*\* in the field of organic synthesis and others by that in fields, such as a new synthetic approach, manufacture of new resin and the ingredient surface treatment approach, and resin reforming.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention person came to complete this invention for such an organic silicon compound being useful as a coupling agent of middle raw materials, such as organic synthesis, or various ingredients, since it has the carbon functional group which, on the other hand, has one silicon functional group, and was protected by the organic substituent on the other hand based on a header and its knowledge. That is, this invention is an organic silicon compound which has the protected catechol radical and is expressed with the following general formula [1].

[0009]

[Formula 7]

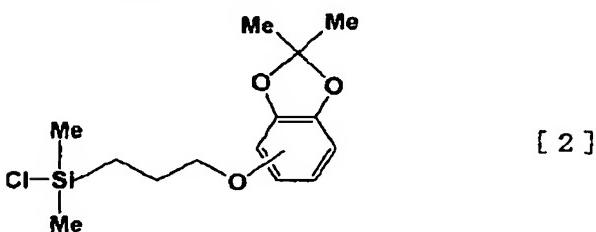


[0010] (R1, R2, R4, and R5 show the alkyl group or phenyl group of carbon numbers 1–6, among the formula, even if they are mutually the same, they may differ, R3 shows the alkylene group of carbon numbers 2–6, and X shows a halogen.)

[0011] Hereafter, this invention is explained in full detail. In the above-mentioned general formula [1] showing the organic silicon compound of this invention, R1, R2, R4, and R5 are the alkyl groups or phenyl groups of carbon numbers 1–6, and even if mutually the same, they may differ. As an example of the alkyl group of carbon numbers 1–6, there are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, butyl, an isobutyl radical, a pentyl radical, a hexyl group, etc., and it does not interfere by the shape of a straight chain, and the letter of branching, either. Since the desirable example of R1, R2, R4, and R5 is easy to compound, it is a methyl group. R3 may be the alkylene group of carbon numbers 2–6, and any of the shape of a straight chain and the letter of branching are sufficient as it, and it has a dimethylene radical, a trimethylene radical, a tetramethylen radical, a pentamethylene radical, a hexamethylene radical, 2-methyl trimethylene radical, 3-methyl trimethylene radical, etc. as an example. From the ease of carrying out of acquisition of an easy composite thing and a raw material, the carbon number of desirable R3 is the straight chain hydrocarbon of 3. X shows a halogen. From the ease of raw material acquisition, desirable X is chlorine. Moreover, it is a halogeno silyl radical's existence location, Any of the ortho position or the meta position are sufficient to the catechol radical protected by the organic substituent. Although some examples of the compound of such this invention are illustrated, when the above-mentioned thing is taken into consideration, the most desirable thing is a compound expressed with following the [2] type.

[0012]

[Formula 8]



[0013] (Me shows a methyl group among a formula.) It is below the same.

[0014] The compound of this invention can be easily manufactured for example, by following reaction process (1) – (3).

Process (1): Obtain the compound [3] which the trihydroxy benzene and the compound for protection of a catechol radical which have at least two hydroxyl groups in the ortho position are made to react, and is expressed with the following formula [3].

[0015]

[Formula 9]

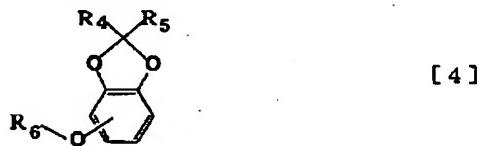


[0016] (R4 and R5 are [ be / it / under / formula / setting ] synonymous with the semantics in the above-mentioned general formula [1].)

[0017] Process (2): Obtain the compound [4] which the above-mentioned compound [3] and a halogenation alkene (however, it has the same carbon frame as R3 in the above-mentioned general formula [1], and has a halogen at the molecule end of another side except having a carbon–carbon double bond at one molecule end.) are made to react, and is expressed with the following formula [4].

[0018]

[Formula 10]



[0019] (Among a formula, R6 is the residue except the halogen in a halogenation alkene, and has a carbon–carbon double bond at the end.)

[0020] Process (3): Carry out the HIDOROSHI relation reaction of the above-mentioned compound [4] and the silane compound R1R2XSiH (however, R1, R2, and X are synonymous with the semantics in the above-mentioned general formula [1].), and obtain the compound of this invention.

[0021] It explains in more detail about each reaction process of (1) – (3) below.

The trihydroxy benzene in a [process (1)] process (1) has at least two hydroxyl groups in the ortho position, and has pyrogallol, 1 and 2, and 4-trihydroxy benzene as a desirable example.

The compound for protection of a catechol radical is a compound which has a reactant radical to R4, R5, and a catechol radical in a molecule (however, semantics and homonymy.). [ in / in R4 and R5 / the above-mentioned general formula [1] ] It is below the same. When R4 and R5 are alkyl groups, the desirable reactant radical to a catechol radical is an alkoxy group, and a more desirable reactant radical is a methoxy group. When R4 or R5 is a phenyl group, the desirable reactant radical to a catechol radical is a halogen, and chlorine more preferably. The following compounds are desirable as a compound for protection of a catechol radical, and it is [0022].

[Formula 11]

$R_4 - C(O\text{Me})_2 - R_5$

[0023]

[Formula 12]



[0024] As the example, there are 2 and 2-dimethoxy butane, 3, and 3-dimethoxy pentane, 5, and 5-dimethoxy nonane, diphenyl dichloromethane, etc.

[0025] The reaction of a process (1) adds a solvent to trihydroxy benzene, and is performed by dropping the compound for protection of a catechol radical under heating reflux. Although this reaction is an equimolar reaction of trihydroxy benzene and the compound for protection of a catechol radical, in order to \*\*\* in part out of the system of reaction with the alcohol which carries out a byproduction, it reacts by usually supplying the latter superfluously. The alcohol or hydrogen halide which carries out a byproduction within the system of reaction is made to flow out out of the system of reaction, and a reaction is completed. The hydrocarbons like n pentane, n-hexane, a cyclohexane, the petroleum ether, toluene, a xylene, a gasoline, and a ligroin as a desirable solvent; there are diethylether, diisopropyl ether, and ether like a tetrahydrofuran. The following compound [3] is obtained by distilling off a solvent and a volatile component under reduced pressure after completing the above-mentioned reaction. The catechol radical is protected by the organic substituent [(R4)(R5)-C=] in this compound [3].

[0026]

[Formula 13]



[0027] The halogenation alkene in a [process (2)] process (2) is a compound which has the same carbon frame as R3 in the above-mentioned general formula [1], and has a halogen at the molecule end of another side except having a carbon-carbon double bond at one molecule end. Desirable halogenation alkenes are 2-chloro-1-ethene, a 4-BUROMO-1-butene, 5-chloro-1-pentene, a 6-chloro-1-hexene, etc. The reaction of a process (2) adds a solvent and a base to the compound [3] obtained at the process (1), and is performed by dropping a halogenation alkene under heating reflux.

[0028] Desirable solvents are alcohols like a methanol, ethanol, isopropanol, and a butanol, diethylether, diisopropyl ether, ether like a tetrahydrofuran, water, an acetone, and a polar solvent like dimethylformamide. Desirable bases are a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, potassium carbonate, etc. A solvent and a volatile component are distilled off under reduced pressure after completing the reaction of a compound [3] and a halogenation alkene, and the following compound [4] is isolated by vacuum distillation.

[0029]

[Formula 14]



[0030] The reaction of the above-mentioned compound [4] and silane compound ( $R_1R_2XSiH$ ) which were obtained at the [process (3)] process (2) is usually performed under existence of a catalyst. As a desirable catalyst, there are a simple substance of the 10th group metal, an organometallic complex, a metal salt, a metallic oxide, etc. from the 8th group, such as cobalt, nickel, a ruthenium, a rhodium, palladium, iridium, and platinum. In these, especially the catalyst of a platinum system is desirable. As a platinum system catalyst, there are chloroplatinic acid 6 hydrate ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ), *cis*- $PtCl_2(PhCN)_2$ , platinum carbon, a platinum complex ( $PtDVTMDS$ ) that the divinyl siloxane configurated. In addition, Ph expresses a phenyl group. The desirable amount of the catalyst used is 0.1 ppm to 1,000 ppm to the amount of a compound [4].

[0031] Moreover, although it is not generally decided in order to depend for the control operation of reaction temperature on the speed of supply of heating from the outside, and a silane compound, a HIDOROSHI relation reaction can be made to usually continue smoothly by holding reaction temperature in the range of room temperature -110 degree C. The compound of this invention is obtained by distilling off a solvent and a volatile component under reduced pressure after reaction termination.

[0032] In the case of a desirable compound [2], it can manufacture as follows among the compounds of this invention. That is, it is made to react, carrying out the demethanol of the trihydroxy benzene and 2,2-dimethoxy propane which have at least two hydroxyl groups in the ortho position, and the compound [5] expressed with the following type [5] is obtained. This compound [5] is a compound which has the catechol radical protected by the organic substituent  $[(Me)_2C=]$ .

[0033]

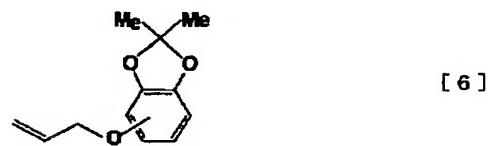
[Formula 15]



[0034] A reaction adds a solvent to trihydroxy benzene and is performed by dropping 2,2-dimethoxy propane under heating reflux. The methanol generated within the system of reaction is made to flow out out of the system of reaction, and a reaction is completed. A desirable solvent is illustrated in the above-mentioned process (1). The above-mentioned compound [5] is obtained by distilling off a solvent and a volatile component under reduced pressure after completing the reaction of trihydroxy benzene and 2,2-dimethoxy propane. The compound [6] expressed with the following formula [6] is obtained by making a compound [5] react with allyl halide under base existence continuously.

[0035]

[Formula 16]



[0036] The reaction of a compound [5] and allyl halide adds a solvent and a base to a compound [5], and is performed by dropping allyl halide under heating reflux. A desirable solvent and a desirable base are illustrated at the above-mentioned process (2). Desirable allyl halides are an

allyl chloride, an allyl bromide, an allyl iodide, etc. A solvent and a volatile component are distilled off under reduced pressure after completing the reaction of a compound [5] and allyl halide, and a compound [6] is isolated by vacuum distillation.

[0037] Thus, the HIDOROSHI relation reaction of the obtained compound [6] is carried out with dimethyl chlorosilicane, and the compound [2] of this invention is obtained.

[0038]

[Effect of the Invention] The halogeno silane which has the catechol radical which is a new organic silicon compound, and which was protected by the organic substituent by this invention is offered. Since the halogen atom of the hydrolysis nature combined with the silicon atom exists, the new organic silicon compound of this invention can form siloxane association by the reaction with other organic silicon compounds (a polymer is included), or it can be made it to carry out a coupling reaction to the silanol group in an inorganic compound. On the other hand, the protected catechol radical in the compound of this invention is easily desorbed from a protective group by hydrolysis under acid conditions, turns into a free catechol radical, and functions as a carbon functionality radical or an alkali water solubility radical. by the free catechol radical, the compound of this invention will have two hydroxyls per molecule, alkali water solubility is markedly boiled as compared with the conventional compound from which the phenolic group was protected, and there is the description of being large. Moreover, the component from which it is desorbed in this case is a ketone which is usually rich in volatility, and can be vaporized easily. This property is advantageous to the purpose which lessens non-purity as much as possible in manufacture of the synthetic reaction which uses the compound of this invention, or resin. Since it functions as a double reactivity silicon compound in which the compound of this invention has silicon functionality and the protected carbon functionality as above-mentioned, it is useful as the middle raw material of organic synthesis, the synthetic powder of polymer resin, the modifier of a polymer, and a finishing agent of an inorganic compound.

[0039]

[Example] Hereafter, although the example of reference and an example explain this invention concretely, this invention is not limited only to these examples.

[0040] The reactor equipped with example of reference 1 agitator, the fractionating tower, and the cooling pipe is made into the bottom of desiccation nitrogen-gas-atmosphere mind, pyrogallol 10.0g (79.3mmol) and toluene 30mL were taught, and heating reflux was carried out. When 2,2-dimethoxy propane (79.3mmol) was made dropped gradually, the methanol flowed out with the column top temperature of about 60 degrees C. When the outflow stopped, the 2,2-dimethoxy propane of tales doses was made dropped, and it carried out for heating reflux 3 hours. The brown viscous liquid was obtained by checking that pyrogallol has disappeared out of the system of reaction using a gas chromatography, and distilling off a solvent under reduced pressure. This viscous liquid was melted to ethanol 50mL, and it taught the two-lot flask equipped with reflux tubing. 3.81g (95.2mmol) of sodium hydroxides was taught continuously, and heating reflux was carried out. The system of reaction was made to trickle an allyl bromide gradually, and it was performed to it after dropping termination for heating reflux 3 hours. The reaction was stopped with water and the organic layer was extracted using isopropyl ether. After distilling off a reactant by vacuum distillation after desiccation a solvent and an end using sulfuric anhydride magnesium, 99-100 degrees C of boiling points and 5.70g (35%) of 400Pa transparent and colorless liquids were successingly obtained by vacuum distillation. When 270MHz 1 H-NMR was measured about this liquid, the spectrum of Fig. 1 was obtained. delta

value and its attribution are as in the 1st table, and it has checked that the liquid obtained above by this identification result was the following compound [7] containing the catechol protected by the organic substituent.

[0041]

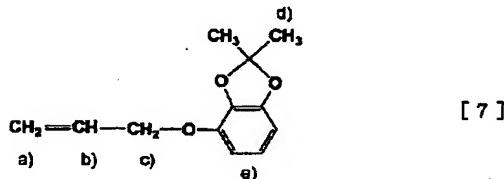
[Table 1]

第 1 表

測定法	$\delta$ (ppm)	帰 属
NMR	1. 7	d)
	4. 6	c)
	5. 3	a)
	6. 1	b)
	6. 3 ~ 6. 7	e)

[0042]

[Formula 17]



[0043] The reactor equipped with example 1 agitator, the thermometer, and the cooling pipe was made into the bottom of desiccation nitrogen-gas-atmosphere mind, and compound [7] 2.4g (11.6mmol) and dimethyl chlorosilicane 2.20g (23.2mmol) compounded in the example 1 of reference were taught, and it heated with the oil bath, making the inside of a system stir. In the place where whenever [ internal temperature ] amounted to 50 degrees C, the xylene solution (20microl, 0.001mmol) of PtDVTMDS which is a platinum catalyst was added. Stirring neglect was carried out at 50 degrees C after catalyst dropping for 3 hours. Then, under reduced pressure, the volatile component was distilled off and 2.81g (81%) of transparent and colorless liquids was obtained. When 270MHz 1 H-NMR was measured about this liquid, the spectrum of Fig. 2 was obtained. delta value and its attribution were as in the 2nd table. It has checked that the liquid obtained by this was the following compound [8] containing the catechol protected by the organic substituent.

[0044]

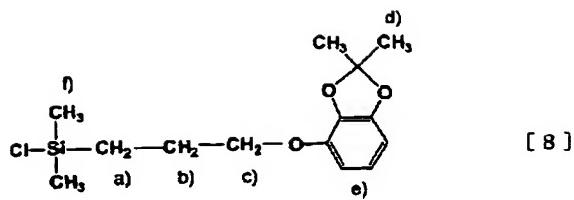
[Table 2]

第 2 表

測定法	$\delta$ (ppm)	帰 属
NMR	0. 4	f)
	0. 9	a)
	1. 7	d)
	1. 9	b)
	4. 0	c)
	6. 4 ~ 6. 7	e)

[0045]

[Formula 18]



---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Fig. 1 shows 1 H-NMR spectrum of the product obtained in the example 1 of reference.

[Drawing 2] Fig. 2 shows 1 H-NMR spectrum of the product obtained in the example 1.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

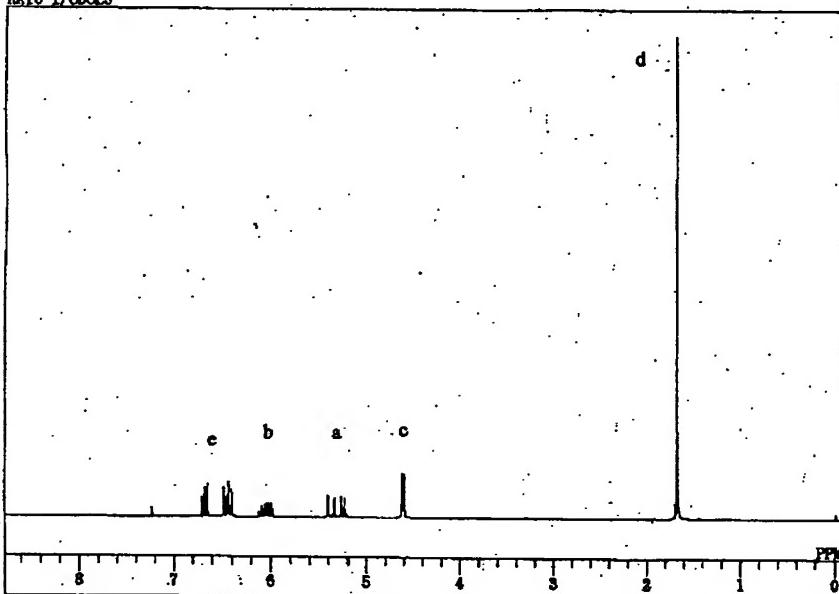
---

**DRAWINGS**

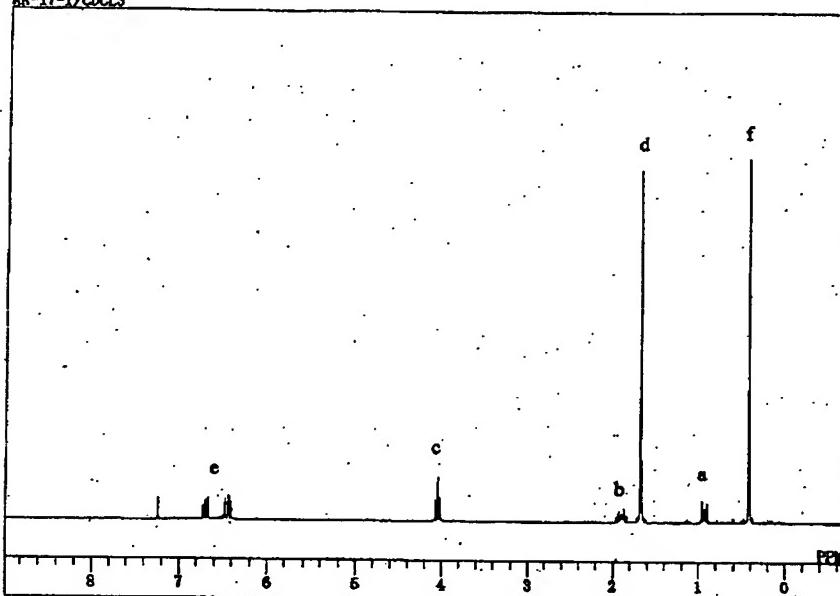
---

**[Drawing 1]**

KK16-1/CDCLS

**[Drawing 2]**

KK-17-1/CDCLS



[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-249493

(P2002-249493A)

(43) 公開日 平成14年9月6日 (2002.9.6)

(51) Int.Cl.

C 07 F 7/12

識別記号

F I

C 07 F 7/12

テーマコード(参考)

G 4H049

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全7頁)

(21) 出願番号 特願2001-45845(P2001-45845)

(22) 出願日 平成13年2月21日 (2001.2.21)

(71) 出願人 000003034

東亞合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者 小室 勝彦

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東  
亞合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 鈴木 浩

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東  
亞合成株式会社名古屋総合研究所内

F ターム(参考) 4H049 VN01 VP01 VQ57 VR23 VR31

V509 VU16 VU20 VU21 VU36

VW02

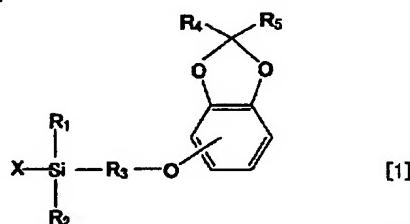
(54) 【発明の名称】 保護されたカテコール基を有する有機ケイ素化合物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 有機置換基により保護されたカテコール基を有するハロゲノシランを提供し、そのことによって、有機合成その他の分野で新規な合成方法や、新規樹脂の製造、材料表面処理方法および樹脂改質等の分野に資する。

【解決手段】 保護されたカテコール基を有し、下記一般式 [1] で表される有機ケイ素化合物。

【化1】



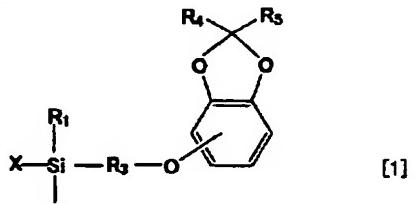
(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、炭素数1から6のアルキル基又はフェニル基を示し、互いに同じであっても異なっていても良く、R<sub>5</sub>は炭素数2から6のアルキレン基を示し、Xはハロゲンを示す。)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】保護されたカテコール基を有し、下記一般式〔1〕で表される有機ケイ素化合物。

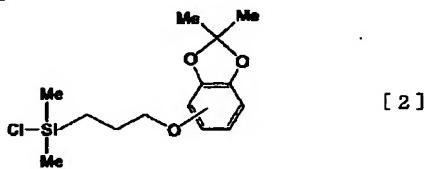
【化1】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>5</sub>は、炭素数1から6のアルキル基又はフェニル基を示し、互いに同じであっても異なっていても良く、R<sub>3</sub>は炭素数2から6のアルキレン基を示し、Xはハロゲンを示す。)

【請求項2】請求項1における一般式〔1〕において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>5</sub>がメチル基であり、R<sub>3</sub>が炭素数3の直鎖状のアルキル基であり、Xが塩素であり、下記構造式〔2〕で表される請求項1記載の有機ケイ素化合物。

【化2】



(式中、Meはメチル基を示す。)

【請求項3】以下の反応工程(1)～(3)を順次行うことと特徴とする請求項1記載の有機ケイ素化合物の製造方法。

工程(1)：少なくとも2個の水酸基がオルト位にあるトリヒドロキシベンゼンとカテコール基の保護用化合物とを反応させて下記式〔3〕で表される化合物〔4〕を得る。

【化3】



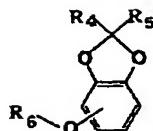
(式中においてR<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>は上記一般式〔1〕における意味と同義である。)

工程(2)：上記化合物〔3〕とハロゲン化アルケン(但し、一方の分子末端に炭素-炭素二重結合を有する以外は上記一般式〔1〕におけるR<sub>3</sub>と同じ炭素骨格を有し、他方の分子末端にハロゲンを有する。)とを反応させて下記式〔4〕で表される化合物〔4〕を得る。

【化4】

(2)

2



[4]

(式中、R<sub>6</sub>は、ハロゲン化アルケンにおけるハロゲンを除いた残基であり、末端に炭素-炭素二重結合を有する。)

工程(3)：上記化合物〔4〕とシラン化合物R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、X Si H(但し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びXは上記一般式〔1〕における意味と同義である。)とをヒドロシリレーション反応させる。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

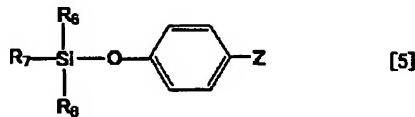
【発明の属する技術分野】本発明は、新規な有機ケイ素化合物に関し、さらに詳しくは、有機置換基により保護されたカテコール基を有するハロゲノシランに関する。

【0002】

【従来の技術】フェノール性水酸基が有機置換基によって保護された、下記式〔5〕、〔5'〕に示す有機ケイ素化合物は知られている。

【0003】

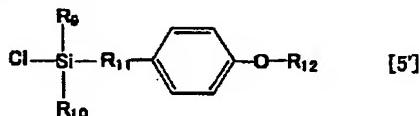
【化5】



【0004】(式中、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>は、炭素数1～6のアルキル基であり、Zはビニル基又はハロゲンである。)

【0005】

【化6】



【0006】(式中、R<sub>6</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>は炭素数1～6のアルキル基である。)

しかし、カテコール基を有する有機基の末端炭素原子にハロゲノシリル基のようなケイ素官能基が結合し、かつ、カテコール基の水素原子が有機置換基で保護された有機ケイ素化合物は知られていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、有機置換基により保護されたカテコール基を有するハロゲノシランを提供し、そのことによって、有機合成その他の分野で新規な合成方法や、新規樹脂の製造、材料表面処理方法および樹脂改質等の分野に資することにある。

【0008】

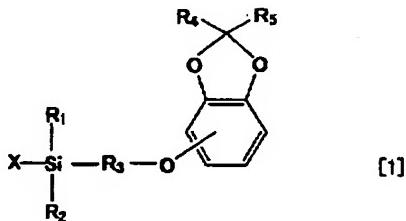
【課題を解決するための手段】本発明者は、このような

3

有機ケイ素化合物が、一方では1個のケイ素官能基を有し、他方では有機置換基で保護された炭素官能基を有するために、有機合成などの中間原料や各種材料のカップリング剤として有用であることを見出し、その知見に基いて本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、保護されたカテコール基を有し、下記一般式[1]で表される有機ケイ素化合物である。

【0009】

【化7】



【0010】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>5</sub>は、炭素数1から6のアルキル基又はフェニル基を示し、互いに同じであっても異なっていても良く、R<sub>3</sub>は炭素数2から6のアルキレン基を示し、Xはハロゲンを示す。)

【0011】以下、本発明について詳述する。本発明の有機ケイ素化合物を表す上記一般式[1]において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>5</sub>は炭素数1から6のアルキル基又はフェニル基であり、互いに同じであっても異なっていても良い。炭素数1から6のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ベンチル基、ヘキシル基等があり、直鎖状でも分岐状でも差し支えない。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>5</sub>の好ましい例は、合成が容易なことからメチル基である。R<sub>3</sub>は炭素数2から6のアルキレン基であり、直鎖状、分岐状のいずれでもよく、具体例としては、ジメチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、2-メチルトリメチレン基、3-メチルトリメチレン基、などがある。合成の容易なことおよび原料の入手のしやすさから、好ましいR<sub>3</sub>は炭素数が3の直鎖状炭化水素である。Xはハロゲンを示す。原料入手の容易さから、好ましいXは塩素である。また、ハロゲノシリル基の存在位置としては、有機置換基により保護されたカテコール基に対して、オルト位又はメタ位のいずれでも構わない。このような本発明の化合物の具体例はいくつか例示されるが、上記のことを考慮すると、もっとも好ましいものは、下記[2]式で表される化合物である。

【0012】

【化8】

- 10 【0013】(式中、Meはメチル基を示す。以下同じ。)  
【0014】本発明の化合物は、例えば以下の反応工程(1)～(3)により容易に製造することができる。  
工程(1)：少なくとも2個の水酸基がオルト位にあるトリヒドロキシベンゼンとカテコール基の保護用化合物とを反応させて下記式[3]で表される化合物[3]を得る。

【0015】

【化9】

20



【0016】(式中においてR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は上記一般式[1]における意味と同義である。)

【0017】工程(2)：上記化合物[3]とハロゲン化アルケン(但し、一方の分子末端に炭素-炭素二重結合を有する以外は上記一般式[1]におけるR<sub>3</sub>と同じ炭素骨格を有し、他方の分子末端にハロゲンを有する。)とを反応させて下記式[4]で表される化合物[4]を得る。

【0018】

【化10】

30



【0019】(式中、R<sub>6</sub>は、ハロゲン化アルケンにおけるハロゲンを除いた残基であり、末端に炭素-炭素二重結合を有する。)

40 【0020】工程(3)：上記化合物[4]とシラン化合物R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>XSiH(但し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びXは上記一般式[1]における意味と同義である。)とをヒドロシリレーション反応させて本発明の化合物を得る。

【0021】以下に(1)～(3)の各反応工程について更に詳しく説明する。

[工程(1)] 工程(1)におけるトリヒドロキシベンゼンは、少なくとも2個の水酸基がオルト位にあるものであり、好ましい例として、ピロガロール、1,2,4-トリヒドロキシベンゼンがある。カテコール基の保護用化合

50

物は、分子中に、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びカテコール基に対する反応性基を有する化合物である（但し、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は上記一般式〔1〕における意味と同義。以下同じ。）。R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>がアルキル基である場合、カテコール基に対する好ましい反応性基はアルコキシ基であり、より好ましい反応性基はメトキシ基である。R<sub>4</sub>又はR<sub>5</sub>がフェニル基である場合、カテコール基に対する好ましい反応性基はハロゲンであり、より好ましくは塩素である。カテコール基の保護用化合物として以下の化合物が好ましく、

〔0022〕

〔化11〕



〔0023〕

〔化12〕

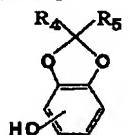


〔0024〕その例として、2,2-ジメトキシブタン、3,3-ジメトキシベンタン、5,5-ジメトキシノナン、ジフェニルジクロロメタン等がある。

〔0025〕工程(1)の反応は、トリヒドロキシベンゼンに溶媒を加え、加熱還流下でカテコール基の保護用化合物を滴下することにより行う。この反応はトリヒドロキシベンゼンとカテコール基の保護用化合物との等モル反応であるが、副生するアルコールと共に反応系外へ一部溜出するため、通常後者を過剰に供給して反応を行う。反応系内で副生するアルコール又はハロゲン化水素を反応系外へ流出させ、反応を完結させる。好ましい溶媒として、n-ペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、トルエン、キシレン、ガソリン、リグロインのような炭化水素類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル類がある。上記の反応が終了後、溶媒および揮発成分を減圧下留去することにより下記化合物〔3〕を得る。この化合物〔3〕において、カテコール基は有機置換基〔(R<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(R<sub>5</sub>)C=〕により保護されている。

〔0026〕

〔化13〕



〔3〕

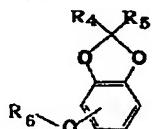
〔0027〕〔工程(2)〕工程(2)におけるハロゲン化アルケンは、一方の分子末端に炭素-炭素二重結合を有する以外は上記一般式〔1〕におけるR<sub>1</sub>と同じ炭素骨格を有し、他方の分子末端にハロゲンを有する化合物である。好ましいハロゲン化アルケンは、2-クロロ-1-エテン、4-ブロモ-1-ブテン、5-クロロ-1-ベンゼン、6-クロロ-1-ヘキセン等である。工程(2)の反応は、工程(1)で得た化合物〔3〕に溶媒、塩基を加え、加熱還流下、ハロゲン化アルケンを滴

下することにより行う。

〔0028〕好ましい溶媒は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールのようなアルコール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル類、水、アセトン、ジメチルホルムアミドのような極性溶媒である。好ましい塩基は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等である。化合物〔3〕とハロゲン化アルケンとの反応が終了後、溶媒および揮発成分を減圧下留去し、減圧蒸留によって下記化合物〔4〕を単離する。

〔0029〕

〔化14〕



〔4〕

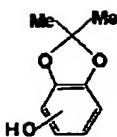
〔0030〕〔工程(3)〕工程(2)で得た上記化合物〔4〕とシラン化合物(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>XSiH)との反応は、通常、触媒の存在下で行う。好ましい触媒として、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、バラジウム、イリジウム、白金等の第8属から第10属金属の单体、有機金属錯体、金属塩、金属酸化物等がある。これらの中で、白金系の触媒が特に好ましい。白金系触媒としては、塩化白金酸六水和物(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O)、cis-PtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>、白金カーボン、ジビニルシロキサンが配位した白金錯体(PtDTMDS)等がある。なお、Phはフェニル基を表わす。触媒の好ましい使用量は、化合物〔4〕の量に対して、0.1ppmから1,000ppmである。

〔0031〕また、反応温度の制御操作は、外部からの加熱およびシラン化合物の供給速度に依存するため、一概に決められないが、通常、反応温度を室温～110℃の範囲に保持することで、ヒドロシリレーション反応を円滑に継続させることができる。反応終了後、溶媒および揮発成分を減圧下留去することにより本発明の化合物を得る。

〔0032〕本発明の化合物の内、好ましい化合物〔2〕の場合、次のようにして製造することができる。即ち、少なくとも2個の水酸基がオルト位にあるトリヒドロキシベンゼンと2,2-ジメトキシプロパンを脱メタノールさせながら反応させ、下記式〔5〕で表される化合物〔5〕を得る。この化合物〔5〕は有機置換基[(Me)<sub>2</sub>C=]により保護されたカテコール基を有する化合物である。

〔0033〕

〔化15〕

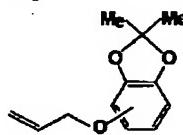


[5]

【0034】反応は、トリヒドロキシベンゼンに溶媒を加え、加熱還流下で2,2-ジメトキシプロパンを滴下することにより行う。反応系内で生成されるメタノールを反応系外へ流出させ、反応を完結させる。好ましい溶媒は、上記工程(1)において例示したものである。トリヒドロキシベンゼンと2,2-ジメトキシプロパンとの反応が終了後、溶媒および揮発成分を減圧下留去することにより上記化合物[5]を得る。続けて化合物[5]を塩基存在下、ハロゲン化アリルと反応させることにより、下記式[6]で表される化合物[6]を得る。

【0035】

【化16】



[6]

【0036】化合物[5]とハロゲン化アリルとの反応は、化合物[5]に溶媒、塩基を加え、加熱還流下、ハロゲン化アリルを滴下することにより行う。好ましい溶媒及び好ましい塩基は、上記工程(2)で例示したものである。好ましいハロゲン化アリルは、塩化アリル、臭化アリル、ヨウ化アリル等である。化合物[5]とハロゲン化アリルとの反応が終了後、溶媒および揮発成分を減圧下留去し、減圧蒸留によって化合物[6]を単離する。

【0037】このようにして得られた化合物[6]を、ジメチルクロロシランとヒドロシリレーション反応させ、本発明の化合物[2]を得る。

【0038】

【発明の効果】本発明によって、新規な有機ケイ素化合物である、有機置換基により保護されたカテコール基を有するハロゲノシランが提供される。本発明の新規な有機ケイ素化合物は、ケイ素原子に結合した加水分解性のハロゲン原子が存在するため、他の有機ケイ素化合物(ポリマーを含む)との反応によりシロキサン結合を形成したり、無機化合物中のシラノール基とカップリング反応させることができる。一方、本発明の化合物における保護されたカテコール基は、酸性条件下で加水分解により容易に保護基を脱離して、フリーのカテコール基と

なり、炭素官能性基またはアルカリ水溶性基として機能する。フリーのカテコール基により、本発明の化合物は、1分子当たり2個のヒドロキシル基を有することになり、フェノール基が保護された従来の化合物に比較して、アルカリ水溶性は格段に大きいという特徴がある。また、この際脱離する成分は通常揮発性に富むケトンであり、容易に揮散させることができる。この特性は、本発明の化合物を用いる合成反応や樹脂の製造において、不純分をできるだけ少なくする目的に有利である。上記の通り、本発明の化合物は、ケイ素官能性および保護された炭素官能性をもつ複反応性ケイ素化合物として機能するので、有機合成の中間原料、ポリマー樹脂の合成原料、ポリマーの改質剤、無機化合物の表面処理剤として有用である。

【0039】

【実施例】以下、本発明を参考例および実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0040】参考例1

- 20 搅拌機、精留塔及び冷却管を備えた反応器を乾燥室素雰囲気下にして、ビロガロール10.0g(79.3mmol)、トルエン30mLを仕込み、加熱還流させた。2,2-ジメトキシプロパン(79.3mmol)を徐々に滴下させると、塔頂温度約60°Cでメタノールが流出した。流出が止まつたら、同量の2,2-ジメトキシプロパンを滴下させ、加熱還流3時間行った。ガスクロマトグラフィーを用いてビロガロールが反応系内から消失したのを確認し、溶媒を減圧下で留去することにより、褐色粘性液体を得た。この粘性液体をエタノール50mLに溶かし、還流管を備えた2口フラスコに仕込んだ。続けて水酸化ナトリウム3.81g(95.2mmol)を仕込み、加熱還流させた。反応系に臭化アリルを徐々に滴下させ、滴下終了後、加熱還流3時間行った。水で反応を停止させ、有機層をイソプロピルエーテルを用いて抽出した。無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥後、溶媒と未反応物を減圧蒸留により留去したのち、引き続き、減圧蒸留によって、沸点99~100°C/400Paの無色透明の液体5.70g(35%)を得た。この液体について270MHzの<sup>1</sup>H-NMRの測定を行ったところ、第1図のスペクトルを得た。 $\delta$ 値とその帰属は第1表のとおりであり、この同定結果により、上記で得られた液体は、有機置換基により保護されたカテコールを含有する下記化合物[7]であることが確認できた。

【0041】

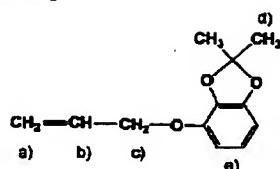
【表1】

第 1 表

測定法	$\delta$ (ppm)	帰 属
NMR	1. 7	d)
	4. 6	c)
	5. 3	a)
	6. 1	b)
	6. 3 ~ 6. 7	e)

【0042】

【化17】



【0043】実施例1

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた反応器を乾燥窒素雰

囲気下にして、参考例1で合成した化合物【7】2.4g

(11.6mmol)、ジメチルクロロシラン2.20g (23.2mmol) \*

\* ) を仕込み、系内を攪拌させながらオイルバスで加熱した。内温度が50°Cに達したところで、白金触媒である

10 PtDVTMDSのキシリレン溶液(20μl, 0.001mmol)を加えた。触媒滴下後、3時間、50°Cで攪拌放置した。その後、減圧下、揮発成分を留去し無色透明の液体2.81g(81%)を得た。この液体について270MHzの<sup>1</sup>H-NMRの測定を行ったところ、第2図のスペクトルを得た。 $\delta$ 値とその帰属は第2表のとおりであった。これにより得られた液体は、有機置換基により保護されたカテコールを含有する下記化合物【8】であることが確認できた。

【0044】

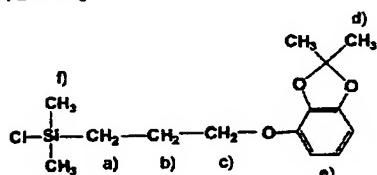
【表2】

第 2 表

測定法	$\delta$ (ppm)	帰 属
NMR	0. 4	f)
	0. 9	a)
	1. 7	d)
	1. 9	b)
	4. 0	c)
	6. 4 ~ 6. 7	e)

【0045】

【化18】



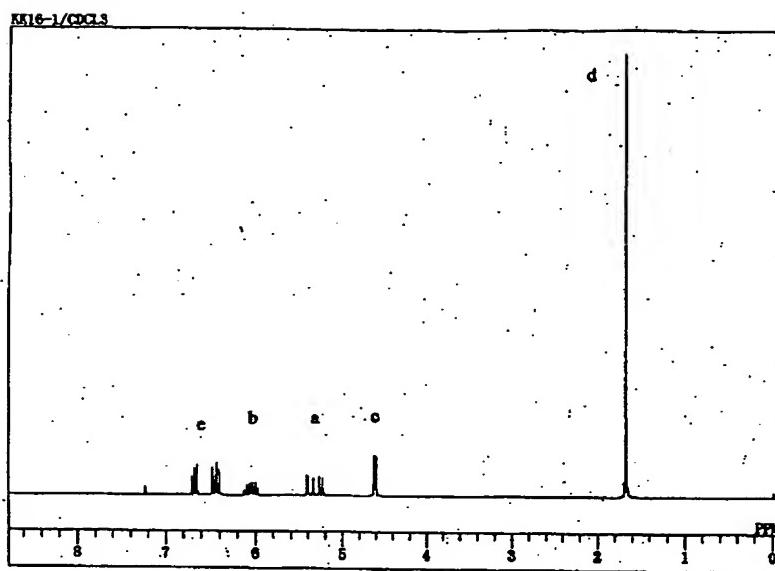
【図面の簡単な説明】

【図1】第1図は参考例1で得られた生成物の<sup>1</sup>H-NMRス

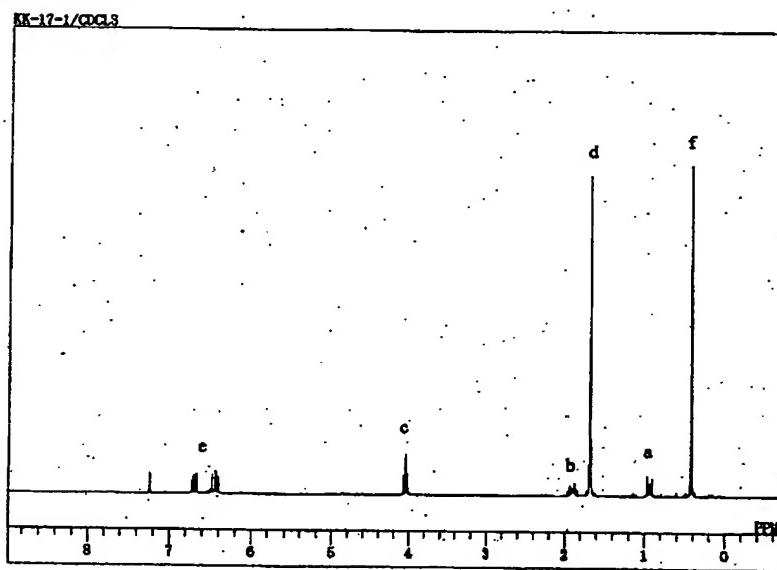
30 ベクトルを示す。

【図2】第2図は実施例1で得られた生成物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す。

【図1】



【図2】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**